

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348244

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

---

(51)Int.Cl. C03C 3/068

---

(21)Application number : 2000-163049 (71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 31.05.2000 (72)Inventor : TATEWANA KAZUO

---

(54) OPTICAL GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING OPTICAL PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide optical glass which has optical characteristics of a high refractive index and low dispersion and low glass transition temperature and which enables long-term stable operation of a heat treatment furnace.

SOLUTION: The optical glass has  $\geq 1.875$  refractive index  $n_d$ ,  $\geq 39.5$  Abbe's number  $v_d$  and  $\leq 700^\circ\text{C}$  glass transition temperature  $T_g$ . In the glass, the proportion (weight ratio) of the total content of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ranges 2 to 4 and the proportion (weight ratio) of the total content of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ranges 1 to 2 to the total content of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

### [Claim(s)]

- [Claim 1] Optical glass characterized by for Abbe number  $n_d$  being [ for a refractive index  $n_d$  ] 39.5 or more or more in 1.875, and a glass transition point  $T_g$  being 700 degrees C or less.
- [Claim 2] At least one sort chosen from  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , It is borosilicate glass containing at least one sort chosen  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and from  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Optical glass which the sum total contents of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  are 2-4 comparatively (weight ratio), and is characterized by being [ of the sum total content of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ] 1-2 comparatively (weight ratio) to the sum total content of  $\text{SiO}_2$  and B-2 O3.
- [Claim 3] Optical glass of a ZnO content [ as opposed to the sum total content of  $\text{SiO}_2$  and B-2 O3 including ZnO ] according to claim 2 which 0 is exceeded comparatively (weight ratio) and is two or less.
- [Claim 4] The sum total contents of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  are 2-4 comparatively (weight ratio) to the sum total content of  $\text{SiO}_2$  and B-2 O3. And optical glass according to claim 3 whose ZnO(s) the sum total contents of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  are 1-2 comparatively (weight ratio), and are 0.1-0.5 comparatively (weight ratio).
- [Claim 5] A glass presentation is  $\text{SiO}_2$  at weight %. 3 - 10%, B-2O3 7-15%, ZnO 0 - 15%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  30 - 60%,  $\text{ZrO}_2$  2 - 8%, and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  13 - 19% is included. And for the sum total content of  $\text{SiO}_2$  and B-2s O3 and  $\text{GeO}_2$ , the sum total content of 14 - 20% and B-2s O3 and ZnO is [ the sum total content of 9% or more and  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ] 50 - 60%. Optical glass given in claim 1 to which the sum total content of each above-mentioned component exceeds 95% thru/or any 1 term of 4.
- [Claim 6]  $\text{Li}_2\text{O}$  Optical glass containing 0 - 1 % of the weight according to claim 5.
- [Claim 7]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Optical glass containing 0 - 3 % of the weight according to claim 5 or 6.
- [Claim 8] At weight %, it is B-2 O3. 9 - 12%, and ZnO Optical glass according to claim 5, 6, or 7 whose sum total content of B-2s O3 and ZnO is 12% or more, including 1 - 7%.
- [Claim 9] At weight %, it is  $\text{SiO}_2$ . 6 - 9%, B-2 O3 9 - 12%, and  $\text{GeO}_2$  Optical glass given in claim 5 whose sum total content of  $\text{SiO}_2$  and B-2s O3 and  $\text{GeO}_2$  is 16 - 19%, including 0 - 5% thru/or any 1 term of 8.
- [Claim 10] A glass presentation is  $\text{SiO}_2$  at weight %. 3 - 10%, B-2O3 7-15%,  $\text{La}_2\text{O}_3$  30 - 60%,  $\text{ZrO}_2$  Optical glass characterized by for the sum total content of  $\text{SiO}_2$  and B-2 O3 being 14 - 20%, and the sum total content of each above-mentioned component being 95% or more, including 2 - 8%, and  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  13 - 19% of Ta.
- [Claim 11] Optical glass according to claim 10 whose glass transition point  $T_g$  a part of  $\text{La}_2\text{O}_3$  is permuted by  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0 - 30 % of the weight and the content of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is [ the content of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  ] 0 - 10 % of the weight, and is 700 degrees C or less.
- [Claim 12] ZnO Optical glass according to claim 10 or 11 whose sum total content of ZnO and B-2 O3 is 9 % of the weight or more, including 0 - 15 % of the weight.
- [Claim 13] Optical glass according to claim 10, 11, or 12 whose glass transition point  $T_g$  a part of  $\text{La}_2\text{O}_3$  is permuted by  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  and/or  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , the content of 0 - 3 % of the weight and  $\text{Li}_2\text{O}$  is [ the content

of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 0 - 30 % of the weight, and the content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / the content of 0 - 15 % of the weight and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ] 0 - 1 % of the weight for the content of 0 - 10 % of the weight, and ZnO, and is 700 degrees C or less.

[Claim 14] (A) The manufacture approach of the optical product characterized by to include the process which carries out press forming of the glass which carried out reheating softening of the glass preforming which comes to preform the glass which dissolved at the process which dissolves the optical glass of a publication in claim 1 thru/or any 1 term of 13, and the (B) above-mentioned (A) process, or this dissolved glass, and the process which carry out the annealing treatment of the glass which fabricated at the (C) above-mentioned (B) process at the temperature near the glass transition point.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Its glass transition point is low while this invention has the optical property of low distribution with a high refractive index in more detail about optical glass, and it is related with the optical glass which a heat treating furnace can long-term stability work.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, in order to bring about a high refractive index and a low distribution property as shown in JP,54-90218,A or JP,54-6042,B, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, etc. contained so much the optical glass which is a high refractive index and has the optical property of low distribution, and since there was little glass network former, such as B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>, it had become what has a strong crystallization inclination extremely. The glass transition point T<sub>g</sub> of the high refractive index which the presentation range of the glass which can carry out stable production is restricted, therefore is marketed, and the optical glass of low distribution was over 720 degrees C. The high refractive index indicated by an optical-glass manufacturer's catalog and the property of the optical glass of low distribution are shown in Table 1.

[0003]

[Table 1]

表1

	屈折率 [nd]	アッベ数 [vd]	ガラス転移点 [T <sub>g</sub> ] (°C)
A	1.88300	40.8	730
B	1.88067	41.01	758
C	1.88300	40.8	738

[0004] Thus, the temperature of viscous flow was very high, for example, the elevated temperature 710 degrees C or more was needed for annealing treatment so that the conventional high refractive index and the optical glass of low distribution might be represented at a glass transition point T<sub>g</sub>. Generally the furnace used for the annealing treatment of glass has many which used the stainless steel plate, since the deformation temperature of this ingredient was in about 700 degrees C, when annealing treatment is performed at the temperature exceeding 710 degrees C, this stainless steel plate deforms it and the problem that long-term operation becomes difficult produces it. Moreover, also in manufacture of the lens material by the reheating press etc., the elevated temperature was needed very much, early degradation of a heat treating furnace was brought about, and trouble was caused to stable production. On the other hand, there is a track record which it is stabilized and can be manufactured, without giving

a load special to facility operation, when a glass transition point  $T_g$  is glass 700 degrees C or less.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] While this invention is the basis of such a situation and having the optical property of low distribution with a high refractive index, a glass transition point is low and it aims at offering the manufacture approach of the optical glass which a heat treating furnace can long-term stability work, and the optical product using it.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That this invention persons should develop the optical glass which has the aforementioned desirable property The result of having repeated research wholeheartedly about the effect which it has on an optical property, a thermal property, devitrification-proof nature, etc. of each component presentation which constitutes glass, By the sum total content of La  $2O_3$ , Gd $2O_3$ , Y $2O_3$ , and Yb $2O_3$  reaching comparatively, and controlling the rate of the sum total content of ZrO $2$ , Ta  $2O_5$ , and Nb $2O_5$  in the specific range to the sum total content of SiO $2$  and B-2 O $3$  By having the optical property of low distribution with a high refractive index, and giving a specific process using that the optical glass whose glass transition point is moreover 700 degrees C or less is obtained, and this optical glass Based on a header and this knowledge, it came to complete this invention for a desired optical product being obtained efficiently.

[0007] Namely, the (1) refractive index  $n_d$  is 1.875 or more, and Abbe number  $n_{ud}$  of this invention is 39.5 or more. And optical glass characterized by a glass transition point  $T_g$  being 700 degrees C or less (optical-glass [ of this invention ] I is called hereafter.) (2) At least one sort chosen from La  $2O_3$ , Gd $2O_3$ , Y $2O_3$ , and Yb $2O_3$ , It is borosilicate glass containing at least one sort chosen ZrO $2$ , Ta  $2O_5$ , and from Nb $2O_5$ . The sum total contents of La  $2O_3$ , Gd $2O_3$ , Y $2O_3$ , and Yb $2O_3$  are 2-4 comparatively (weight ratio) to the sum total content of SiO $2$  and B-2 O $3$ . And optical glass characterized by being [ of the sum total content of ZrO $2$ , Ta  $2O_5$ , and Nb $2O_5$  ] 1-2 comparatively (weight ratio) (the optical glass II of this invention is called hereafter.)

(3) A glass presentation is SiO $2$  at weight %. 3 - 10%, B-2 O $3$  7 - 15%, La  $2O_3$  30 - 60%, ZrO $2$  2 - 8%, and Ta  $2O_5$  13 - 19% is included. And optical glass characterized by for the sum total content of SiO $2$  and B-2 O $3$  being 14 - 20%, and the sum total content of each above-mentioned component being 95% or more (the optical glass III of this invention is called hereafter.) It reaches. [0008] (4) The manufacture approach of the optical product characterized by to include the process which carries out press forming of the glass which carried out reheating softening of the glass preforming which comes to preform the glass which dissolved at the process which dissolves the (A) above-mentioned optical glass I, II, or III, and the (B) above-mentioned (A) process, or this dissolved glass, and the process which carry out the annealing treatment of the glass which fabricated at the (C) above-mentioned (B) process at the temperature near the glass transition point offers

[0009]

[Embodiment of the Invention] The optical glass of this invention has three modes, and the refractive index  $n_d$  of optical-glass I is [ 1.875 or more and Abbe number  $n_{ud}$  ] the optical glass with which 39.5 or more and a glass transition point are high refractive-index low distributions of 700 degrees C or less, and have the property of a low glass transition point.

[0010] At least one sort as which optical glass II is chosen from La  $2O_3$ , Gd $2O_3$ , Y $2O_3$ , and Yb $2O_3$ , It is borosilicate glass containing at least one sort chosen ZrO $2$ , Ta  $2O_5$ , and from Nb $2O_5$ . The sum total contents of La  $2O_3$ , Gd $2O_3$ , Y $2O_3$ , and Yb $2O_3$  are 2-4 comparatively (weight ratio) to the sum total content of SiO $2$  and B-2 O $3$ , and it is the optical glass of the sum total content of ZrO $2$ , Ta  $2O_5$ , and Nb $2O_5$  which is 1-2 comparatively (weight ratio).

[0011] On the other hand, a glass presentation is weight % and optical glass III is SiO $2$ . 3 - 10%, B-2 O $3$  7 - 15%, La  $2O_3$  30 - 60%, ZrO $2$  2 - 8%, and Ta  $2O_5$  It is the optical glass whose sum total content of each above-mentioned component the sum total content of SiO $2$  and B-2 O $3$  is 14 - 20%, including 13 - 19%, and is 95% or more.

[0012] In this optical glass II, the sum total content of SiO $2$  and B-2 O $3$  is received. If rate  $(La_2O_3 + Gd_2O_3 + Y_2O_3 + Yb_2O_3) / (SiO_2 + B_2O_3)$  of the sum total content of La  $2O_3$ , Gd $2O_3$ , Y $2O_3$ ,

and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is lower than 2 at a weight ratio. The high refractive index and the high Abbe number which are the purpose of this invention become low, and the content of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and ZnO that raises distribution compared with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is restricted. The optical glass which, as a result, has the glass transition point which can be mass-produced is not obtained, if 4 is exceeded conversely, devitrification-proof nature will become inadequate and the optical glass which can be mass-produced to stability will not be obtained. therefore, the sum total content of SiO<sub>2</sub> and B-2 O<sub>3</sub> -- receiving -- La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -- the rate of the sum total content of O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is limited to the range of 2-4 by the weight ratio -- having -- desirable -- 3-4 -- it is the range of 3.1-3.7 more preferably.

[0013] On the other hand, to the sum total content of SiO<sub>2</sub> and B-2 O<sub>3</sub>, if rate (ZrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/(SiO<sub>2</sub>+B-2 O<sub>3</sub>) of the sum total content of ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is lower than 1 at a weight ratio. If the optical glass which has the stability which can be mass-produced is not obtained and 2 is conversely exceeded while having the high refractive index made into the purpose of this invention, Abbe number  $n_{D,N}$  will become small and the optical glass of low distribution made into the purpose of this invention will not be obtained. therefore, the rate of the sum total content of ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is limited to the range of 1-2 by the weight ratio to the sum total content of SiO<sub>2</sub> and B-2 O<sub>3</sub> -- having -- desirable -- 1.1-1.5 -- it is the range of 1.2-1.4 more preferably.

[0014] In this optical glass II, ZnO may be included further, content rate ZnO/(SiO<sub>2</sub>+B-2 O<sub>3</sub>) of ZnO to the total quantity of SiO<sub>2</sub> and B-2 O<sub>3</sub> exceeds 0 by the weight ratio, and two or less are desirable, it is one or less exceeding 0 more preferably, and are 0.1-0.5 especially preferably. When the rate of ZnO/(SiO<sub>2</sub>+B-2 O<sub>3</sub>) is in the above-mentioned range, while making glass a high refractive index and low distribution (the wavelength dependency of a refractive index is small), improvement of devitrification-proof nature and the temperature of viscous flow can be reduced.

[0015] As a desirable glass presentation in the optical glass I and II of this invention At weight %, it is SiO<sub>2</sub> 3 - 10%, B-2 O<sub>3</sub> 7 - 15%, GeO<sub>2</sub> 0 - 5%, 0 - 15% of ZnO(s), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 - 60%, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 30%, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 10%, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0 - 5%, ZrO<sub>2</sub> 2 - 8%, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13 - 19% is included. And for the sum total content of SiO<sub>2</sub> and B-2s O<sub>3</sub> and GeO<sub>2</sub>, the sum total content of 14 - 20% and B-2s O<sub>3</sub> and ZnO is [ the sum total content of 9% or more and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] 50 - 60%. That to which the sum total content of each above-mentioned component exceeds 95% can be mentioned.

[0016] In the above-mentioned glass presentation, SiO<sub>2</sub> is the indispensable glass network former, in order to maintain devitrification-proof nature, and 3 - 10% of the weight of its range is [ the content ] desirable. If this content becomes insufficient [ less than 3 % of the weight / devitrification-proof nature ] and exceeds 10 % of the weight, a refractive index will fall, and the high refractive-index optical glass made into the purpose of this invention is hard to be obtained. When devitrification-proof nature and a refractive index are taken into consideration, this more desirable content of SiO<sub>2</sub> is 6.5 - 8.5% of the weight of the range still more preferably six to 9% of the weight.

[0017] B-2 O<sub>3</sub> is a component effective for the melting nature of the glass as a mesh formation oxide, and the temperature fall of flow viscosity, and 7 - 15% of the weight of its range is [ the content ] desirable. If the temperature fall effectiveness of the melting nature of glass or flow viscosity is not fully demonstrated and exceeds 15 % of the weight, a refractive index will fall, and at less than 7 % of the weight, the high refractive-index optical glass made into the purpose of this invention is hard to be obtained. [ content / this ] When the temperature fall effectiveness and the refractive index of the melting nature of glass or flow viscosity are taken into consideration, the more desirable content of this B-2 O<sub>3</sub> is 9.5 - 11% of the weight of the range still more preferably nine to 12% of the weight. GeO<sub>2</sub> has the same effectiveness as the above SiO<sub>2</sub>, and can be made to contain it in 0 - 5% of the weight of the range. If this content exceeds 5 % of the weight, devitrification-proof nature will tend to fall.

[0018] The sum total content of the above SiO<sub>2</sub> and B-2s O<sub>3</sub> and GeO<sub>2</sub> has 14 - 20% of the weight of the desirable range. At less than 14 % of the weight, a crystallization inclination becomes [ this sum total content ] strong, the optical glass which can be manufactured to stability is hard to be obtained, and if it exceeds 20 % of the weight, the high refractive-index optical glass which a refractive index falls and is made into the purpose of this invention will be hard to be obtained. When a crystallization inclination and a refractive index are taken into consideration, the more desirable sum total content of these SiO<sub>2</sub>

and B-2s O<sub>3</sub> and GeO<sub>2</sub> is 16 - 18% of the weight of the range still more preferably 16 to 19% of the weight.

[0019] ZnO has the effectiveness of reducing improvement of devitrification-proof nature, and the temperature of viscous flow while making glass a high refractive index and low distribution (the wavelength dependency of a refractive index is small). Therefore, it is the component which adjusts especially an amount with B-2 O<sub>3</sub>, and is added suitably. Specifically by adjusting  $:(\text{SiO}_2 + \text{B-2 O}_3) \text{ ZnO} : (\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Yb}_2\text{O}_3) : (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2 + \text{Ta}_2\text{O}_5)$  While giving the devitrification-proof nature which can make  $n_d$  1.875 or more, and can make  $n_{ud}$  39.5 or more, and can be manufactured The temperature of viscous flow can be fallen by \*\*\*\*ing more preferably the sum total content of B-2s O<sub>3</sub> and ZnO to 12% of the weight or more 9% of the weight or more (it is T<sub>g</sub> 700 degrees C or less). As for this ZnO, it is advantageous to make it contain in 0 - 15% of range. When this content exceeds 15 % of the weight, if there is a possibility that devitrification-proof nature may become inadequate when it is going to obtain the refractive index of the range of target, and it is going to maintain the devitrification-proof nature in which stable production is conversely possible, a refractive index will fall, and the optical glass of a high refractive index made into the purpose of this invention is hard to be obtained. The more desirable content of ZnO is 3 - 5% of the weight of the range preferably to 1 - 7% of the weight of the range, and a pan.

[0020] La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is an indispensable component for obtaining a high refractive index and the optical glass of low distribution, and 30 - 60% of the weight of its range is [ the content ] desirable. The high refractive index which this content makes the purpose at less than 30 % of the weight, and the optical glass of low distribution are hard to be obtained, if it exceeds 60 % of the weight, devitrification-proof nature will fall and the glass in which stable production is possible will be hard to be obtained. A more desirable content is 40 - 45% of the weight of the range still more preferably 37 to 48% of the weight.

[0021] Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be made to contain in 0 - 30% of the weight of the range by the permutation with the above La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. If this content exceeds 30 % of the weight, devitrification-proof nature will fall and the glass in which stable production is possible will be hard to be obtained. A more desirable content is 5 - 15% of the weight of the range still more preferably zero to 18% of the weight.

[0022] Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be made to contain by the permutation with the above La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 0 - 10 % of the weight, and 0 - 5% of the weight of the range, respectively. If the content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceeds 10 % of the weight or the content of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceeds 5 % of the weight, devitrification-proof nature will fall and the glass in which stable production is possible will be hard to be obtained. The more desirable content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 3 - 6% of the weight of the range still more preferably zero to 6% of the weight. Moreover, the more desirable content of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0 - 2% of the weight of the range still more preferably zero to 5% of the weight.

[0023] The above La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> all have effectiveness similar to an optical property, and, as for the sum total content of these components, it is desirable that it is in 50 - 60% of the weight of the range. The high refractive index which this sum total content makes the purpose of this invention at less than 50 % of the weight, and the optical glass of low distribution are hard to be obtained, if it exceeds 60 % of the weight, devitrification-proof nature will fall and optical glass producible to stability will be hard to be obtained. A more desirable sum total content is 54 - 56% of the weight of the range still more preferably 51 to 58% of the weight.

[0024] ZrO<sub>2</sub> has the effectiveness of improving devitrification-proof nature by the little addition which brings about a high refractive index and which is a component. The content has 2 - 8% of the weight of the desirable range. At less than 2 % of the weight, if there is a possibility that the optical glass of a high refractive index [ content / this ] may be hard to be obtained, and the improvement effect of devitrification-proof nature may not fully be demonstrated and it exceeds 8 % of the weight, devitrification-proof nature will fall conversely, a glass transition point becomes high, and there is a possibility that the purpose of this invention may not be reached. A more desirable content is 4 - 6% of the weight of the range still more preferably four to 8% of the weight.

[0025] Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is an indispensable component which brings about a high refractive index, and 13 - 19% of the weight of its range is [ the content ] desirable. The optical glass of a high refractive index which



this content makes the purpose of this invention at less than 13 % of the weight is hard to be obtained, and if it exceeds 19 % of the weight, while devitrification-proof nature will fall, there is a possibility that the shift by the side of the long wavelength of the transparency absorption end may arise. A more desirable content is 14 - 17% of the weight of the range still more preferably 13 to 17% of the weight.

[0026] As for said each component 2, i.e., SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub>, ZnO, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and the sum total content of ZrO<sub>2</sub> and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, in the optical glass I and II of this invention, it is desirable to exceed 95 % of the weight. The optical glass with which this sum total content fills the fall of an optical property and viscous flow temperature made into the purpose of this invention at 95 or less % of the weight and all of devitrification-proof nature is hard to be obtained. A more desirable sum total content is 98 % of the weight or more still more preferably 96% of the weight or more.

[0027] Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> and aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO, SrO, CaO and MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, Li<sub>2</sub>O, and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can be made to contain by request in the optical glass I and II of this invention in addition to said each component.

[0028] Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub> are components which make devitrification-proof nature improve, and they can be made to contain in 0 - 3% of the weight of the range by little addition, respectively. If the content of Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exceeds 3 % of the weight or the content of WO<sub>3</sub> exceeds 3 % of the weight, absorption of the short wavelength region of glass will become strong, and it will become the cause which produces coloring. The more desirable content of Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0.5 - 1.5% of the weight of the range still more preferably zero to 1.5% of the weight. Moreover, the more desirable content of WO<sub>3</sub> is 0 - 1% of the weight of the range still more preferably zero to 2% of the weight.

[0029] Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is a component which has the effectiveness of reducing T<sub>g</sub> by little addition, and can be made to contain in 0 - 3% of the weight of the range. If this content exceeds 3 % of the weight, it will become the cause which produces a fall and coloring of devitrification-proof nature. A more desirable content is 0 - 1% of the weight of the range still more preferably zero to 2% of the weight.

[0030] Although aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> may have the operation which improves devitrification-proof nature by little addition, they have the operation which reduces a refractive index to coincidence. Therefore, those contents have 0 - 3% of the weight of the desirable range respectively. The more desirable content of aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0 - 0.5% of the weight of the range still more preferably zero to 2.5% of the weight.

[0031] Although BaO, SrO, CaO, and MgO have the effectiveness of promoting degassing by using a carbonate and a nitrate as raw materials for glass, if the sum total content exceeds 3 % of the weight, devitrification-proof nature will fall and the optical glass in which stable production is possible will be hard to be obtained. Therefore, the sum total content of BaO, SrO, and CaO and MgO has 0 - 3% of the weight of the desirable range. The more desirable content of BaO is 0 - 1% of the weight of the range still more preferably zero to 2% of the weight. Moreover, the more desirable content of SrO is 0 - 1% of the weight of the range still more preferably zero to 2% of the weight.

[0032] Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and Li<sub>2</sub>O have effectiveness in the fall of T<sub>g</sub>, and the effectiveness of especially Li<sub>2</sub>O is very high. However, since these components have the large operation which reduces devitrification-proof nature and a refractive index, the sum total content of Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, and Li<sub>2</sub>O has 0 - 1% of the weight of the desirable range. The more desirable content of Li<sub>2</sub>O is 0 - 0.5% of the weight of the range.

[0033] Furthermore, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which is a clarifier can be made to contain in 0 - 1% of the weight of the range. In addition, this Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> can also be replaced with other clarifiers 2, for example, SnO etc. The more desirable content of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 0 - 0.5% of the weight of the range. A glass presentation is weight % and this invention is SiO<sub>2</sub> again. 3 - 10%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7 - 15%, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30 - 60%, ZrO<sub>2</sub> 2 - 8%, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Including 13 - 19%, the sum total content of SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 14 - 20%, and the optical glass III whose sum total content of each above-mentioned component is 95% or more is also offered.

[0034] As this optical glass III, a part of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is permuted by Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the content of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is [ 0 - 30 % of the weight and the content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ] 0 - 10 % of the weight, and the optical glass whose glass transition point T<sub>g</sub> is 700 degrees C or less is desirable.

[0035] Moreover, it sets to optical glass III and is ZnO. It is desirable that the sum total content of ZnO

and B-2 O<sub>3</sub> is 9 % of the weight or more, including 0 - 15 % of the weight. A part of especially La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is permuted by Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for the content of 0 - 10 % of the weight, and ZnO, the content of 0 - 15 % of the weight and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is [ the content of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / 0 - 30 % of the weight, and the content of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / the content of 0 - 3 % of the weight and Li<sub>2</sub>O ] 0 - 1 % of the weight, and that whose glass transition point T<sub>g</sub> is 700 degrees C or less is suitable. The reason for limitation of the range in this optical glass III, the desirable range, etc. are as having explained in said optical glass II.

[0036] According to the manufacture approach of the optical product of this invention, optical products, such as a lens and prism, are obtained by carrying out annealing treatment of the glass which fabricated the optical glass of above-mentioned this invention through the dissolution process and the press-forming process below 700 degrees C depending on the less than temperature near a glass transition point, for example, 720 degrees C, and glass.

[0037] Moreover, optical products, such as a lens and prism, are obtained by making the temperature suitable for press forming (temperature at which viscosity is equivalent to 10<sup>5</sup>-10<sup>8</sup>P), for example, 850 degrees C, reheat and soften glass preforming which preformed the optical glass of this invention through the dissolution process and the forming cycle, and carrying out annealing treatment of the glass which carried out press forming of this below 700 degrees C depending on the less than temperature near a glass transition point, for example, 720 degrees C, and glass.

[0038]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples.

[0039] Become the glass presentation shown in examples 1-10 and the example 1 of a comparison, and two Table 2 and 3, After often mixing each raw material powder, using a carbonate, a nitrate, a hydroxide, an oxide, etc. as a raw material, it put into the crucible made from platinum, it fused in the furnace set as 1400 degrees C, and it cooled slowly and optical glass was produced, after slushing into the iron frame which carried out the preheating to suitable temperature after churning and founding and holding at the temperature near the T<sub>g</sub> for 2 hours.

[0040] In addition, the property of optical glass was measured by the approach shown below. The result is shown in Table 2 and 3.

(1) A refractive index [nd] and the Abbe number [n<sub>d</sub>]

It measured about the optical glass cooled at the temperature fall rate of 30 degrees C per hour.

(2) It measured under programming-rate the conditions for /of 4 degrees C using the glass transition point T<sub>g</sub> apparatus for thermomechanical analysis.

(3) Liquid phase temperature [L. T.]

Glass was put into the 50ml crucible made from platinum, the lid was attached, in the furnace, it held at predetermined temperature for 2 hours, the interior of after [ cooling ] glass was observed under the 100 times as many microscope as this, and liquid phase temperature was determined from the existence of a crystal. In addition, temperature was changed by 10-degree-C unit.

(4) It asked for the wavelength (nm) of 80% of permeability at the time of measuring spectral transmittance about the polish sample of lambda/10mm thickness.

[0041]

[Table 2]

表2

		実 施 例			
		1	2	3	4
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	7.8	7.3	7.3	7.3
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.4	9.4	7.6	9.4
	GeO <sub>2</sub>	0	0	0	0
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(15.7)	(16.7)	(14.9)	(16.7)
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GeO <sub>2</sub> )	(15.7)	(16.7)	(14.9)	(16.7)
	ZnO	2.2	5.0	11.0	5.0
	(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO)	(10.6)	(14.4)	(18.6)	(14.4)
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.8	55.8	41.6	45.8
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	0	10.0	10.0
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(57.8)	(55.8)	(51.6)	(55.8)
	ZrO <sub>2</sub>	5.2	5.2	5.2	7.2
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.9	15.9	15.9	13.9
	(上記合計)	(95.8)	(98.6)	(98.6)	(98.6)
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.8	0.8	0.8	1.2
	WO <sub>3</sub>	0	0	0	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	0.4	0.4	0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	BaO	0	0	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li <sub>2</sub> O	0.6	0	0	0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2
	ZnO/(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.140	0.299	0.738	0.299
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) /(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.682	3.341	3.463	3.341
	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) /(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.331	1.311	1.470	1.335
特性	液相温度 [L. T.] (°C)	1290	1280	1290	1260
	屈折率 [nd]	1.88	1.89	1.90	1.89
	アッベ数 [vd]	40.8	40.8	39.6	40.7
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	692	699	689	697
	λ 80 (nm)	471	450	467	450

[0042]

[Table 3]

表 3

		実 施 例			
		5	6	7	8
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	6.7	6.7	7.3	8.3
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8	10.8	8.4	9.2
	GeO <sub>2</sub>	0	0	0	0
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(17.5)	(17.5)	(15.7)	(17.5)
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GeO <sub>2</sub> )	(17.5)	(17.5)	(15.7)	(17.5)
	ZnO	3.2	4.5	4.5	3.2
	(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO)	(14.0)	(15.3)	(12.9)	(12.4)
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.2	41.8	37.8	47.2
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	9.6	18.0	10.0
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	3.8	0	0
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(57.2)	(55.2)	(55.8)	(57.2)
	ZrO <sub>2</sub>	5.2	5.2	5.2	4.2
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.9	15.9	13.9	16.9
	(上記合計)	(99.0)	(98.3)	(95.1)	(99.0)
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.8	1.3	0	0.8
	WO <sub>3</sub>	0	0	1.8	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.9	0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.0	0
	BaO	0	0	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li <sub>2</sub> O	0	0.2	0	0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2
	ZnO/(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.183	0.257	0.287	0.183
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.269	3.154	3.554	3.269
	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.251	1.280	1.217	1.251
特性	液相温度 [L.T.] (°C)	1260	1250	1290	1270
	屈折率 [nd]	1.88	1.88	1.88	1.88
	アッベ数 [vd]	41.2	40.9	40.5	41.0
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	699	672	707	713
	λ 80 (nm)	443	464	456	450

[0043]

[Table 4]

表 4

		実 施 例		比 較 例	
		9	10	1	2
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	5.9	6.7	9.3	9.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	9.7	8.4	14.7
	GeO <sub>2</sub>	0	1.5	0.5	0
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(18.5)	(16.4)	(17.7)	(24.5)
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GeO <sub>2</sub> )	(18.5)	(17.9)	(18.2)	(24.5)
	ZnO	0	3.2	0	4.5
	(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO)	(12.6)	(12.9)	(8.4)	(19.2)
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.2	42.5	43.8	36.8
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	10.0	14.0	7.6
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	4.0	0	3.8
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	0	0	0
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(59.2)	(56.5)	(57.8)	(48.2)
	ZrO <sub>2</sub>	5.4	5.2	5.2	5.2
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.9	15.9	13.9	15.9
	(上記合計)	(99.0)	(98.7)	(96.1)	(98.3)
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.6	0.8	0	1.3
	WO <sub>3</sub>	0	0	1.8	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.9	0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.0	0
	BaO	0	0.3	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0.2
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2
	ZnO/(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	0.195	0	0.184
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.200	3.445	3.266	1.967
	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.184	1.335	1.079	0.914
特性	液相温度 [L.T.] (°C)	1280	1270	1290	1240
	屈折率 [nd]	1.88	1.88	1.88	1.86
	アッペ数 [νd]	41.2	41.1	40.7	42.3
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	708	707	735	690
	λ 80 (nm)	444	460	460	440

[0044] As shown in the example of Table 2, 3, and 4, while nd is 1.875 or more and nud is 39.5 or more in the glass of this invention, in the examples 1-6, it turns out that Tg is [ Tg ] 707-713 degrees C or less in 700 degrees C or less and the examples 7-10.

[0045] On the other hand, (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)/(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is less than 1.2 in 1.079, and the example 1 of a comparison has Tg as high as 735 degrees C. Moreover, (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is less than 3.1 in 1.967, and the example 2 of a comparison has nd as low as 1.86.

[0046] Moreover, the optical glass obtained in the example 6 of this invention was fully softened, as a result of holding for 5 minutes to a 850-degree C electric furnace. On the other hand, in the optical glass obtained in the example 1 of a comparison, softening hardly took place. This shows that a reheating press is possible for the optical glass of this invention at low temperature compared with conventional optical glass.

[0047]

[Effect of the Invention] The optical glass of this invention is the high refractive index and low distribution glass which have the temperature of low viscous flow compared with conventional optical

glass. The annealing treatment and the reheating press in thereby extraordinarily high temperature are less necessary, and producing to stability is possible.

---

[Translation done.]

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-348244

(43)Date of publication of application : 18.12.2001

(51)Int.Cl.

C03C 3/068

(21)Application number : 2000-163049

(71)Applicant : HOYA CORP

(22)Date of filing : 31.05.2000

(72)Inventor : TATEWANA KAZUO

## (54) OPTICAL GLASS AND METHOD FOR MANUFACTURING OPTICAL PRODUCT

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide optical glass which has optical characteristics of a high refractive index and low dispersion and low glass transition temperature and which enables long-term stable operation of a heat treatment furnace.

SOLUTION: The optical glass has  $\geq 1.875$  refractive index  $n_d$ ,  $\geq 39.5$  Abbe's number  $v_d$  and  $\leq 700^\circ$  C glass transition temperature  $T_g$ . In the glass, the proportion (weight ratio) of the total content of  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ranges 2 to 4 and the proportion (weight ratio) of the total content of  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ranges 1 to 2 to the total content of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-348244  
(P2001-348244A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 0 3 C 3/068

識別記号

F I  
C 0 3 C 3/068

テームコード(参考)  
4 G 0 6 2

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-163049 (P2000-163049)

(22) 出願日 平成12年5月31日 (2000. 5. 31)

(71) 出願人 000113263

ホーヤ株式会社

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

(72) 発明者 立和名 一雄

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

(74) 代理人 100080850

弁理士 中村 静男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学ガラスおよび光学製品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高屈折率で低分散の光学特性を有すると共に、ガラス転移点が低く、熱処理炉の長期安定稼動が可能な光学ガラスを提供する。

【解決手段】 屈折率 $n_d$ が1. 875以上で、アッベ数 $v_d$ が39. 5以上であり、かつガラス転移点 $T_g$ が700℃以下である光学ガラス、および、 $SiO_2$ と $B_2O_3$ との合計含有量に対し、 $La_2O_3$ と $Gd_2O_3$ と $Y_2O_3$ と $Yb_2O_3$ との合計含有量の割合(重量比)が2~4であり、かつ $ZrO_2$ と $Ta_2O_5$ と $Nb_2O_5$ との合計含有量の割合(重量比)が1~2である光学ガラス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 屈折率 $n_d$ が1.875以上で、アッベ数 $v_d$ が39.5以上であり、ガラス転移点 $T_g$ が700℃以下であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項2】  $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ および $Yb_2O_3$ の中から選ばれる少なくとも1種と、 $ZrO_2$ 、 $Ta_2O_5$ および $Nb_2O_5$ の中から選ばれる少なくとも1種を含むホウケイ酸ガラスであって、 $SiO_2$ と $B_2O_3$ との合計含有量に対し、 $La_2O_3$ と $Gd_2O_3$ と $Y_2O_3$ と $Yb_2O_3$ との合計含有量の割合（重量比）が2～4であり、かつ $ZrO_2$ と $Ta_2O_5$ と $Nb_2O_5$ との合計含有量の割合（重量比）が1～2であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項3】  $ZnO$ を含み、 $SiO_2$ と $B_2O_3$ との合計含有量に対する $ZnO$ 含有量の割合（重量比）が0を超え2以下である請求項2に記載の光学ガラス。

【請求項4】  $SiO_2$ と $B_2O_3$ との合計含有量に対し、 $La_2O_3$ と $Gd_2O_3$ と $Y_2O_3$ と $Yb_2O_3$ との合計含有量の割合（重量比）が2～4であり、かつ $ZrO_2$ と $Ta_2O_5$ と $Nb_2O_5$ との合計含有量の割合（重量比）が1～2であり、 $ZnO$ の割合（重量比）が0.1～0.5である請求項3に記載の光学ガラス。

【請求項5】 ガラス組成が、重量%で、 $SiO_2$  3～10%、 $B_2O_3$  7～15%、 $ZnO$  0～15%、 $La_2O_3$  30～60%、 $ZrO_2$  2～8%および $Ta_2O_5$  13～19%を含み、かつ $SiO_2$ と $B_2O_3$ と $GeO_2$ の合計含有量が14～20%、 $B_2O_3$ と $ZnO$ の合計含有量が9%以上および $La_2O_3$ と $Gd_2O_3$ と $Y_2O_3$ と $Yb_2O_3$ の合計含有量が50～60%であって、上記各成分の合計含有量が95%を超える請求項1ないし4のいずれか1項に記載の光学ガラス。

【請求項6】  $Li_2O$  0～1重量%を含む請求項5に記載の光学ガラス。

【請求項7】  $Nb_2O_5$  0～3重量%を含む請求項5または6に記載の光学ガラス。

【請求項8】 重量%で、 $B_2O_3$  9～12%および $ZnO$  1～7%を含み、かつ $B_2O_3$ と $ZnO$ の合計含有量が12%以上である請求項5、6または7に記載の光学ガラス。

【請求項9】 重量%で、 $SiO_2$  6～9%、 $B_2O_3$  9～12%および $GeO_2$  0～5%を含み、かつ $SiO_2$ と $B_2O_3$ と $GeO_2$ の合計含有量が16～19%である請求項5ないし8のいずれか1項に記載の光学ガラス。

【請求項10】 ガラス組成が、重量%で、 $SiO_2$  3～10%、 $B_2O_3$  7～15%、 $La_2O_3$  30～60%、 $ZrO_2$  2～8%および $Ta_2O_5$  13～19%を含み、かつ $SiO_2$ と $B_2O_3$ の合計含有量が14～20%であって、上記各成分の合計含有量が95%以上であることを特徴とする光学ガラス。

【請求項11】  $La_2O_3$ の一部が $Gd_2O_3$ および/または $Y_2O_3$ で置換され、 $Gd_2O_3$ の含有量が0～30重量%および $Y_2O_3$ の含有量が0～10重量%であり、ガラス転移点 $T_g$ が700℃以下である請求項10に記載の光学ガラス。

【請求項12】  $ZnO$  0～15重量%を含み、かつ $ZnO$ と $B_2O_3$ との合計含有量が9重量%以上である請求項10または11に記載の光学ガラス。

【請求項13】  $La_2O_3$ の一部が $Gd_2O_3$ および/または $Y_2O_3$ で置換され、 $Gd_2O_3$ の含有量が0～30重量%、 $Y_2O_3$ の含有量が0～10重量%、 $ZnO$ の含有量が0～15重量%、 $Nb_2O_5$ の含有量が0～3重量%および $Li_2O$ の含有量が0～1重量%であり、ガラス転移点 $T_g$ が700℃以下である請求項10、11または12に記載の光学ガラス。

【請求項14】 (A) 請求項1ないし13のいずれか1項に記載の光学ガラスを溶解する工程、

(B) 上記(A)工程で溶解したガラスまたは該溶解したガラスを予備成形してなるガラスプリフォームを再加熱軟化したガラスをプレス成形する工程、および

(C) 上記(B)工程で成形したガラスをガラス転移点近傍の温度でアニール処理する工程、を含むことを特徴とする光学製品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は光学ガラスに関し、さらに詳しくは、高屈折率で低分散の光学特性を有すると共に、ガラス転移点が低く、熱処理炉の長期安定稼働が可能な光学ガラスに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、高屈折率で、かつ低分散の光学特性を有する光学ガラスは、例えば特開昭54-90218号公報や特公昭54-6042号公報に示されているように、高屈折率、低分散特性をもたらすために、 $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ などが多量に含有され、 $B_2O_3$ や $SiO_2$ などのガラス網目形成成分が少ないために、極めて結晶化傾向が強いものになっていた。安定生産できるガラスの組成範囲は限られており、したがって、市販されている高屈折率、低分散の光学ガラスのガラス転移点 $T_g$ は720℃を超えていた。表1に、光学ガラスメーカーのカatalogに記載されている高屈折率、低分散の光学ガラスの特性を示す。

## 【0003】

## 【表1】

3  
表1

	屈折率 [nd]	アッベ数 [vd]	ガラス転移点 [T <sub>g</sub> ] (°C)
A	1.88300	40.8	730
B	1.88067	41.01	758
C	1.88300	40.8	738

【0004】このように、従来の高屈折率、低分散の光学ガラスは、ガラス転移点T<sub>g</sub>に代表されるように粘性流動の温度が極めて高く、例えばアニール処理には710℃以上の高温を必要としていた。一般に、ガラスのアニール処理に用いる炉は、ステンレス鋼板を使用したものが多く、この材料の変形温度は700℃近傍にあることから、アニール処理を710℃を上回る温度で行った場合、該ステンレス鋼板が変形し、長期的な移動が困難となるという問題が生じる。また、再加熱プレスによるレンズ素材などの製造においても非常に高温を必要とし、熱処理炉の早期劣化をもたらし、安定生産に支障をきたしていた。一方、ガラス転移点T<sub>g</sub>が700℃以下のガラスの場合、設備稼動に特別の負荷を与えることなく、安定して製造し得る実績がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、高屈折率で低分散の光学特性を有すると共に、ガラス転移点が低く、熱処理炉の長期安定稼動が可能な光学ガラス、およびそれを用いた光学製品の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好ましい特性を有する光学ガラスを開発すべく、ガラスを構成する各成分組成の光学的特性、熱的特性および耐失透性などに与える影響について鋭意研究を重ねた結果、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量に対し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量の割合およびZrO<sub>2</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との合計含有量の割合を特定範囲に制御することにより、高屈折率で低分散の光学特性を有し、しかもガラス転移点が700℃以下である光学ガラスが得られること、そして、この光学ガラスを用い、特定の工程を施すことにより、所望の光学製品が効率よく得られることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0007】すなわち、本発明は、(1)屈折率ndが1.875以上で、アッベ数vdが39.5以上であり、かつガラス転移点T<sub>g</sub>が700℃以下であることを特徴とする光学ガラス（以下、本発明の光学ガラスIと称する。）、(2)La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中から選ばれる少なくとも1種と、Zr

(3)

特開2001-348244

4

O<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれる少なくとも1種を含むホウケイ酸ガラスであって、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量に対し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量の割合（重量比）が2～4であり、かつZrO<sub>2</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との合計含有量の割合（重量比）が1～2であることを特徴とする光学ガラス（以下、本発明の光学ガラスIIと称する。）

(3)ガラス組成が、重量%で、SiO<sub>2</sub> 3～10

10 %、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7～15%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30～60%、ZrO<sub>2</sub> 2～8%およびTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13～19%を含み、かつSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計含有量が14～20%であって、上記各成分の合計含有量が95%以上であることを特徴とする光学ガラス（以下、本発明の光学ガラスIIIと称する。）、および

【0008】(4)(A)上記光学ガラスI、IIまたはIIIを溶解する工程、(B)上記(A)工程で溶解したガラスまたは該溶解したガラスを予備成形してなるガラスプリフォームを再加熱軟化したガラスをプレス成形する工程、および(C)上記(B)工程で成形したガラスをガラス転移点近傍の温度でアニール処理する工程、を含むことを特徴とする光学製品の製造方法、を提供するものである。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の光学ガラスは3つの態様があり、光学ガラスIは、屈折率ndが1.875以上、アッベ数vdが39.5以上、ガラス転移点が700℃以下の高屈折率低分散で、かつ低ガラス転移点の特性を有する光学ガラスである。

30 【0010】光学ガラスIIは、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の中から選ばれる少なくとも1種と、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の中から選ばれる少なくとも1種を含むホウケイ酸ガラスであって、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量に対し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量の割合（重量比）が2～4であり、かつZrO<sub>2</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との合計含有量の割合（重量比）が1～2である光学ガラスである。

40 【0011】一方、光学ガラスIIIは、ガラス組成が、重量%で、SiO<sub>2</sub> 3～10%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7～15%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30～60%、ZrO<sub>2</sub> 2～8%およびTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13～19%を含み、かつSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計含有量が14～20%であって、上記各成分の合計含有量が95%以上である光学ガラスである。

50 【0012】該光学ガラスIIにおいて、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量に対し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量の割合（La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）/（SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が、重量比で2より低いと、本発明の目的である高屈折率および高アッベ数が低くなり、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に

比べて分散を高めるZnOの含有量が制限され、その結果量産可能なガラス転移点を有する光学ガラスが得られないし、逆に4を超えると耐失透性が不十分になり、安定に量産可能な光学ガラスが得られない。したがって、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量に対し、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量の割合は、重量比で2~4の範囲に限定され、好ましくは3~4、より好ましくは3.1~3.7の範囲である。

【0013】一方、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量に対し、ZrO<sub>2</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との合計含有量の割合（ZrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）／（SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）が、重量比で1より低いと、本発明の目的とする高屈折率を有すると共に、量産可能な安定性を有する光学ガラスが得られないし、逆に2を超えると、アッペ数vdが小さくなり、本発明の目的とする低分散の光学ガラスが得られない。したがって、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計含有量に対し、ZrO<sub>2</sub>とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との合計含有量の割合は、重量比で1~2の範囲に限定され、好ましくは1.1~1.5、より好ましくは1.2~1.4の範囲である。

【0014】この光学ガラスIIにおいては、さらにZnOを含んでいてもよく、SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との合計量に対するZnOの含有割合ZnO／（SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）は、重量比で0を超え2以下が好ましく、より好ましくは0を超えて1以下であり、特に好ましくは0.1~0.5である。ZnO／（SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）の割合が上記範囲にあることにより、ガラスを高屈折率および低分散（屈折率の波長依存性が小さい）にすると共に、耐失透性の良化および粘性流動の温度を低下させることができる。

【0015】本発明の光学ガラスIおよびIIにおける好ましいガラス組成としては、重量%で、SiO<sub>2</sub> 3~10%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7~15%、GeO<sub>2</sub> 0~5%、ZnO 0~15%、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30~60%、Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~30%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~10%、Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0~5%、ZrO<sub>2</sub> 2~8%およびTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 13~19%を含み、かつSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGeO<sub>2</sub>の合計含有量が14~20%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOの合計含有量が9%以上およびLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とYb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計含有量が50~60%であって、上記各成分の合計含有量が95%を超えるものを挙げることができる。

【0016】上記ガラス組成において、SiO<sub>2</sub>は耐失透性を維持するために必須のガラス網目形成成分であって、その含有量は3~10重量%の範囲が好ましい。この含有量が3重量%未満では耐失透性が不十分となるし、10重量%を超えると屈折率が低下し、本発明の目的とする高屈折率光学ガラスが得られにくい。耐失透性および屈折率を考慮すると、このSiO<sub>2</sub>のより好ましい含有量は6~9重量%、さらに好ましくは6.5~8.5重量%の範囲である。

【0017】B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は網目形成酸化物として、あるいはガラスの熔融性、流動粘性の温度低下に効果的な成分であって、その含有量は7~15重量%の範囲が好ましい。この含有量が7重量%未満ではガラスの熔融性や流動粘性の温度低下効果が十分に発揮されないし、15重量%を超えると屈折率が低下し、本発明の目的とする高屈折率光学ガラスが得られにくい。ガラスの熔融性や流動粘性の温度低下効果および屈折率を考慮すると、このB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のより好ましい含有量は9~12重量%、さらに好ましくは9.5~11重量%の範囲である。GeO<sub>2</sub>は上記SiO<sub>2</sub>と同様の効果を有し、0~5重量%の範囲で含有させることができる。この含有量が5重量%を超えると耐失透性が低下しやすい。

【0018】上記SiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGeO<sub>2</sub>の合計含有量は14~20重量%の範囲が好ましい。この合計含有量が14重量%未満では結晶化傾向が強くなり安定に製造可能な光学ガラスが得られにくいし、20重量%を超えると屈折率が低下して本発明の目的とする高屈折率光学ガラスが得られにくい。結晶化傾向および屈折率を考慮すると、このSiO<sub>2</sub>とB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とGeO<sub>2</sub>のより好ましい合計含有量は16~19重量%、さらに好ましくは16~18重量%の範囲である。

【0019】ZnOはガラスを高屈折率および低分散（屈折率の波長依存性が小さい）にすると共に、耐失透性の良化および粘性流動の温度を低下させる効果を有する。したがって、特にB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との量の調整を行い適宜添加する成分である。具体的には、（SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）：ZnO：（La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）：（Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>）を調整することにより、ndを1.875以上、vdを39.5以上とし、かつ製造可能な耐失透性をもたせると共に、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZnOの合計含有量を、好ましくは9重量%以上、より好ましくは12重量%以上にするこゝで、粘性流動の温度を低下（T<sub>g</sub>を700℃以下）することができる。このZnOは0~15%の範囲で含有させるのが有利である。この含有量が15重量%を超える場合、目的の範囲の屈折率を得ようとすると耐失透性が不十分になるおそれがあるし、逆に安定生産可能な耐失透性を維持しようとすると屈折率が低下し、本発明の目的とする高屈折率の光学ガラスが得られにくい。より好ましいZnOの含有量は1~7重量%の範囲、さらに好ましくは3~5重量%の範囲である。

【0020】La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は高屈折率、低分散の光学ガラスを得るための必須の成分であって、その含有量は30~60重量%の範囲が好ましい。この含有量が30重量%未満では目的とする高屈折率、低分散の光学ガラスが得られにくいし、60重量%を超えると耐失透性が低下し、安定生産可能なガラスが得られにくい。より好ましい含有量は37~48重量%、さらに好ましくは40~45重量%の範囲である。

【0021】 $Gd_2O_3$ は上記 $La_2O_3$ との置換により0～30重量%の範囲で含有させることができる。この含有量が30重量%を超えると耐失透性が低下し、安定生産可能なガラスが得られにくい。より好ましい含有量は0～18重量%、さらに好ましくは5～15重量%の範囲である。

【0022】 $Y_2O_3$ および $Yb_2O_3$ もまた、上記 $La_2O_3$ との置換により、それぞれ0～10重量%および0～5重量%の範囲で含有させることができる。 $Y_2O_3$ の含有量が10重量%を超えたり、 $Yb_2O_3$ の含有量が5重量%を超えると耐失透性が低下し、安定生産可能なガラスが得られにくい。 $Y_2O_3$ のより好ましい含有量は0～6重量%、さらに好ましくは3～6重量%の範囲である。また、 $Yb_2O_3$ のより好ましい含有量は0～5重量%、さらに好ましくは0～2重量%の範囲である。

【0023】上記 $La_2O_3$ と $Gd_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ および $Yb_2O_3$ は、いずれも光学特性に対しては、類似する効果を有しており、これらの成分の合計含有量は50～60重量%の範囲にあるのが好ましい。この合計含有量が50重量%未満では本発明の目的とする高屈折率、低分散の光学ガラスが得られにくいし、60重量%を超えると耐失透性が低下して、安定に生産可能な光学ガラスが得られにくい。より好ましい合計含有量は51～58重量%、さらに好ましくは54～56重量%の範囲である。

【0024】 $ZrO_2$ は高屈折率をもたらす成分であり、かつ少量の添加で耐失透性を改善する効果を有している。その含有量は2～8重量%の範囲が好ましい。この含有量が2重量%未満では高屈折率の光学ガラスが得られにくく、かつ耐失透性の改善効果が十分に発揮されないおそれがあるし、8重量%を超えると逆に耐失透性が低下し、ガラス転移点が高くなり、本発明の目的が達せられないおそれがある。より好ましい含有量は4～8重量%、さらに好ましくは4～6重量%の範囲である。

【0025】 $Ta_2O_5$ は高屈折率をもたらす必須成分であり、その含有量は13～19重量%の範囲が好ましい。この含有量が13重量%未満では本発明の目的とする高屈折率の光学ガラスが得られにくいし、19重量%を超えると耐失透性が低下すると共に、透過吸収端の長波長側へのシフトが生じるおそれがある。より好ましい含有量は13～17重量%、さらに好ましくは14～17重量%の範囲である。

【0026】本発明の光学ガラスIおよびIIにおいては、前記各成分、すなわち、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $GeO_2$ 、 $ZnO$ 、 $La_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Y_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、 $ZrO_2$ および $Ta_2O_5$ の合計含有量は、95重量%を超えることが好ましい。この合計含有量が95重量%以下では、本発明の目的とする光学特性、粘性流動温度の低下および耐失透性のいずれをも満たす光学ガラスが得られにくい。より好ましい合計含有量は96重量%以上、さらに好ましくは98重量%以上である。

【0027】本発明の光学ガラスIおよびIIにおいて、前記各成分以外に、 $Nb_2O_5$ 、 $WO_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Ga_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Li_2O$ および $Sb_2O_3$ を所望により含有させることができる。

【0028】 $Nb_2O_5$ および $WO_3$ は少量の添加によって、耐失透性を良好させる成分であり、それぞれ0～3重量%の範囲で含有させることができる。 $Nb_2O_5$ の含有量が3重量%を超えたり、 $WO_3$ の含有量が3重量%を超えると、ガラスの短波長域の吸収が強まり、着色を生じる原因となる。 $Nb_2O_5$ のより好ましい含有量は0～1.5重量%、さらに好ましくは0.5～1.5重量%の範囲である。また、 $WO_3$ のより好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。

【0029】 $Bi_2O_3$ は少量の添加で $T_g$ を低下させる効果を有する成分であり、0～3重量%の範囲で含有させることができる。この含有量が3重量%を超えると耐失透性の低下や着色を生じる原因となる。より好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。

【0030】 $Al_2O_3$ および $Ga_2O_3$ は少量の添加で耐失透性を改善する作用を有する場合があるが、同時に屈折率を低下させる作用を有している。したがって、それらの含有量は、それぞれ0～3重量%の範囲が好ましい。 $Al_2O_3$ のより好ましい含有量は0～2.5重量%、さらに好ましくは0～0.5重量%の範囲である。

【0031】 $BaO$ 、 $SrO$ 、 $CaO$ および $MgO$ は、ガラス原料として炭酸塩や硝酸塩を用いることにより脱泡を促進させる効果を有しているが、その合計含有量が3重量%を超えると耐失透性が低下して、安定生産可能な光学ガラスが得られにくい。したがって、 $BaO$ と $SrO$ と $CaO$ と $MgO$ の合計含有量は0～3重量%の範囲が好ましい。 $BaO$ のより好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。また、 $SrO$ のより好ましい含有量は0～2重量%、さらに好ましくは0～1重量%の範囲である。

【0032】 $Na_2O$ 、 $K_2O$ および $Li_2O$ は、 $T_g$ の低下に効果を有し、特に $Li_2O$ はその効果が極めて高い。しかしながら、これらの成分は耐失透性および屈折率を低下させる作用が大きいため、 $Na_2O$ と $K_2O$ と $Li_2O$ の合計含有量は0～1重量%の範囲が好ましい。 $Li_2O$ のより好ましい含有量は0～0.5重量%の範囲である。

【0033】さらに、清澄剤である $Sb_2O_3$ を0～1重量%の範囲で含有させることができる。なお、この $Sb_2O_3$ は、他の清澄剤、例えば $SnO_2$ などと置き換えることもできる。 $Sb_2O_3$ のより好ましい含有量は0～0.5重量%の範囲である。本発明はまた、ガラス組成が、重量%で、 $SiO_2$  3～10%、 $B_2O_3$  7～1

5%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  30~60%、 $\text{ZrO}_2$  2~8%および $\text{Ta}_2\text{O}_5$  13~19%を含み、かつ $\text{SiO}_2$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ の合計含有量が14~20%であって、上記各成分の合計含有量が95%以上である光学ガラスIIIをも提供する。

【0034】この光学ガラスIIIとしては、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の一部が $\text{Gd}_2\text{O}_3$ および/または $\text{Y}_2\text{O}_3$ で置換され、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ の含有量が0~30重量%および $\text{Y}_2\text{O}_3$ の含有量が0~10重量%であり、ガラス転移点 $T_g$ が700℃以下である光学ガラスが好ましい。

【0035】また、光学ガラスIIIにおいては、 $\text{ZnO}$  0~15重量%を含み、かつ $\text{ZnO}$ と $\text{B}_2\text{O}_3$ との合計含有量が9重量%以上であるのが好ましい。特に $\text{La}_2\text{O}_3$ の一部が $\text{Gd}_2\text{O}_3$ および/または $\text{Y}_2\text{O}_3$ で置換され、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ の含有量が0~30重量%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ の含有量が0~10重量%、 $\text{ZnO}$ の含有量が0~15重量%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の含有量が0~3重量%および $\text{Li}_2\text{O}$ の含有量が0~1重量%であり、ガラス転移点 $T_g$ が700℃以下であるものが好適である。該光学ガラスIIIにおける範囲の限定理由及び好ましい範囲などは、前記光学ガラスIIにおいて説明したとおりである。

【0036】本発明の光学製品の製造方法によれば、前述の本発明の光学ガラスを溶解工程、プレス成形工程を経て成形したガラスを、ガラス転移点付近の温度、例えば720℃以下、ガラスによっては700℃以下でアニール処理することにより、レンズ、プリズムなどの光学製品が得られる。

【0037】また、本発明の光学ガラスを溶解工程、成形工程を経て予備成形したガラスプリフォームを、プレス成形に適した温度（粘度が $10^5 \sim 10^8$ ポアズに相当する温度）、例えば850℃に再加熱して軟化させ、これをプレス成形したガラスを、ガラス転移点付近の温度、例えば720℃以下、ガラスによっては700℃以

下でアニール処理することにより、レンズ、プリズムなどの光学製品が得られる。

【0038】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0039】実施例1~10および比較例1、2

表2および表3に示すガラス組成になるように、原料として炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、酸化物などを用い、各原料粉末をよく混合したのち、白金製坩堝に入れ、1400℃に設定された炉内で熔融し、攪拌、清澄後適当な温度に予熱した鉄製杵に流し込み、 $T_g$ 近傍の温度で2時間保持したのち、徐冷して光学ガラスを作製した。

【0040】なお、光学ガラスの特性は、以下に示す方法により測定した。その結果を表2および表3に示す。

(1) 屈折率 $[n_d]$ およびアッペ数 $[v_d]$

1時間当たり、30℃の降温速度で冷却した光学ガラスについて測定した。

(2) ガラス転移点 $T_g$

熱機械分析装置を用いて、昇温速度4℃/分の条件下で測定した。

(3) 液相温度 $[L.T.]$

50ミリリットルの白金製坩堝にガラスを入れ、蓋を付けて炉内に所定の温度で2時間保持し、冷却後ガラス内部を100倍の顕微鏡で観察し、結晶の有無から、液相温度を決定した。なお、温度は10℃刻みで変化させた。

(4)  $\lambda_{80}$

10mm厚の研磨サンプルについて、分光透過率を測定した際の透過率80%の波長(nm)を求めた。

【0041】

【表2】

		実 施 例			
		1	2	3	4
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	7.3	7.3	7.3	7.3
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.4	9.4	7.6	9.4
	GeO <sub>2</sub>	0	0	0	0
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(15.7)	(16.7)	(14.9)	(16.7)
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GeO <sub>2</sub> )	(15.7)	(16.7)	(14.9)	(16.7)
	ZnO	2.2	5.0	11.0	5.0
	(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO)	(10.6)	(14.4)	(18.6)	(14.4)
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47.8	55.8	41.6	45.8
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	0	10.0	10.0
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(57.8)	(55.8)	(51.6)	(55.8)
	ZrO <sub>2</sub>	5.2	5.2	5.2	7.2
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	14.9	15.9	15.9	13.9
	(上記合計)	(95.8)	(98.6)	(98.6)	(98.6)
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.8	0.8	0.8	1.2
	WO <sub>3</sub>	0	0	0	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	0.4	0.4	0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	BaO	0	0	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li <sub>2</sub> O	0.6	0	0	0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2
特性	ZnO/(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.140	0.299	0.738	0.299
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.682	3.341	3.463	3.341
	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.331	1.311	1.470	1.335
	液相温度 [L.T.] (°C)	1290	1280	1290	1260
	屈折率 [nd]	1.88	1.89	1.90	1.89
	アッペ数 [vd]	40.8	40.8	39.6	40.7
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	692	699	689	697
性	λ80 (nm)	471	450	467	450

【0042】

【表3】

表3

		実 施 例			
		5	6	7	8
ガラス組成 (重量%)	SiO <sub>2</sub>	6.7	6.7	7.3	8.3
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8	10.8	8.4	9.2
	GeO <sub>2</sub>	0	0	0	0
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(17.5)	(17.5)	(15.7)	(17.5)
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GeO <sub>2</sub> )	(17.5)	(17.5)	(15.7)	(17.5)
	ZnO	3.2	4.5	4.5	3.2
	(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO)	(14.0)	(15.3)	(12.9)	(12.4)
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.2	41.8	37.8	47.2
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.0	9.6	18.0	10.0
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0	3.8	0	0
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(57.2)	(55.2)	(55.8)	(57.2)
	ZrO <sub>2</sub>	5.2	5.2	5.2	4.2
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.9	15.9	13.9	16.9
	(上 記 合 計)	(99.0)	(98.3)	(95.1)	(99.0)
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.8	1.3	0	0.8
	WO <sub>3</sub>	0	0	1.8	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.9	0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.0	0
	BaO	0	0	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li <sub>2</sub> O	0	0.2	0	0
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2
	ZnO/(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.183	0.257	0.287	0.183
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.269	3.154	3.554	3.269
	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.251	1.280	1.217	1.251
特性	液相温度 [L. T.] (°C)	1260	1250	1290	1270
	屈折率 [nd]	1.88	1.88	1.88	1.88
	アッペ数 [vd]	41.2	40.9	40.5	41.0
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	699	672	707	713
性	λ 80 (nm)	443	464	456	450

【0043】

【表4】

表4

		実施例		比較例	
		9	10	1	2
ガラス組成(重量%)	SiO <sub>2</sub>	5.9	6.7	9.3	9.8
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.6	9.7	8.4	14.7
	GeO <sub>2</sub>	0	1.5	0.5	0
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(18.5)	(16.4)	(17.7)	(24.5)
	(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +GeO <sub>2</sub> )	(18.5)	(17.9)	(18.2)	(24.5)
	ZnO	0	3.2	0	4.5
	(B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ZnO)	(12.6)	(12.9)	(8.4)	(19.2)
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.2	42.5	43.8	36.8
	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.0	10.0	14.0	7.6
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.0	4.0	0	3.8
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	0	0	0
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	(59.2)	(56.5)	(57.8)	(48.2)
	ZrO <sub>2</sub>	5.4	5.2	5.2	5.2
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15.9	15.9	13.9	15.9
	(上記合計)	(99.0)	(98.7)	(96.1)	(98.3)
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.6	0.8	0	1.3
	WO <sub>3</sub>	0	0	1.8	0
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.9	0
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	1.0	0
	BaO	0	0.3	0	0
	SrO	0	0	0	0
	Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0.2
	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.2	0.2	0.2
	ZnO/(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	0.195	0	0.184
	(La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.200	3.445	3.266	1.967
	(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +ZrO <sub>2</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	1.184	1.335	1.079	0.914
特性	液相温度 [L.T.] (°C)	1280	1270	1290	1240
	屈折率 [nd]	1.88	1.88	1.88	1.86
	アッベ数 [vd]	41.2	41.1	40.7	42.3
	ガラス転移点 [Tg] (°C)	708	707	735	690
λ80 (nm)		444	460	460	440

【0044】表2、表3および表4の実施例に示すように、本発明のガラスにおいては、ndが1.875以上で、vdが39.5以上であると共に、実施例1～6ではTgが700℃以下、実施例7～10ではTgが707～713℃以下であることが分かる。

【0045】一方、比較例1は、(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+ZrO<sub>2</sub>+Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) / (SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が1.079で1.2未満であり、Tgが735℃と高い。また、比較例2は、(La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) / (SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が1.967で3.1未満であり、ndが1.86と低い。

【0046】また、本発明の実施例6で得られた光学ガ

ラスを、850℃の電気炉に5分間保持した結果、十分に軟化した。一方、比較例1で得られた光学ガラスではほとんど軟化が起こらなかった。このことは、本発明の光学ガラスは、従来の光学ガラスに比べて低温で再加熱プレスが可能であることを示している。

【0047】

【発明の効果】本発明の光学ガラスは、従来の光学ガラスに比べて、低い粘性流動の温度を有する高屈折率、低分散ガラスである。これにより、特別高い温度におけるアニール処理や再加熱プレスが必要でなくなり、安定に生産することが可能である。



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA04 BB01 BB05 CC01 CC04  
DA03 DB01 DC03 DC04 DD01  
DE01 DE02 DE03 DE04 DF01  
EA01 EA10 EB01 EC01 ED01  
EE01 EF01 EG01 FA01 FB01  
FC03 FD01 FD02 FD03 FE01  
FF01 FG01 FH04 FJ01 FJ02  
FJ03 FJ04 FK05 FK06 FL01  
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01  
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07  
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17  
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07  
JJ10 KK01 KK03 KK04 KK05  
KK07 KK08 KK10 MM27 NN02  
NN03 NN29